

VERFAHREN ZUR AGGLOMERATION VON SUPERABSORBERFEINTEILCHEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines agglomerierten Superabsorberpartikels, durch dieses Verfahren erhältliche Superabsorberpartikel, Superabsorberpartikel umfassend Superabsorberfeinteilchen, einen Verbund beinhaltend Superabsorberpartikel und ein Substrat, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, ein durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte beinhaltend die erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel oder den erfindungsgemäßen Verbund, die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel oder des erfindungsgemäßen Verbundes in chemischen Produkten, die Verwendung eines nicht vernetzten Polymers sowie die Verwendung eines Fluids beinhaltend ein nicht vernetztes Polymer.

Superabsorbierende Polymere besitzen die Fähigkeit, große Mengen an wässrigen Flüssigkeit aufzunehmen. Sie werden daher in großem Umfang in Hygieneartikeln wie etwa Windeln oder Damenbinden eingesetzt.

Die Herstellung der superabsorbierenden Polymer erfolgt vorzugsweise durch Umkehrphasensuspensionspolymerisation, durch Umkehrphasenemulsionspolymerisation, durch wässrige Lösungspolymerisation oder durch Lösungspolymerisation in einen organischen Lösemittel. Die auf diese Weise erhaltenen superabsorbierenden Polymere werden getrocknet und anschließend gegebenenfalls pulverisiert.

Die durch die vorstehend genannten Polymerisationsverfahren erhältlichen Superabsorberpartikel sind unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass sie einen nicht

zu vernachlässigenden Anteil an Feinteilchen umfassen, wobei als Feinteilchen definitionsgemäß Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 55 µm verstanden werden. Der Anteil dieser Feinteile kann, je nach Herstellungsverfahren der Superabsorber, bis zu 35 Gew.-% betragen. Die Feinteilchen sind bei der Herstellung von Hygieneartikel nicht nur schwer zu handhaben, sie sind auch durch eine besonders starke Neigung zum Stauben gekennzeichnet, was insbesondere im Hinblick auf die Gesundheit des bei der Herstellung derartiger Artikel eingesetzten Arbeitspersonals problematisch ist. Aus diesem Grund werden die Superabsorberpartikel vor ihrem Einsatz bei der Herstellung von Hygieneartikeln durch Sieben aufgearbeitet, wobei die Feinteilchen mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm abgetrennt werden.

In der Literatur werden einige Verfahren beschrieben, mit denen die auf diese Weise abgetrennten Superabsorberfeinteilchen zu größeren Partikelstrukturen agglomeriert und somit dem Verfahren zur Herstellung von Hygieneartikeln zurückgeführt werden können.

DE-A-40 21 847, EP-A-0 721 354 und EP-A-0 513 780 beschreiben die vernetzende Polymerisation von hydrophilen Monomeren in wässriger Lösung unter Zusatz von Superabsorberfeinteilchen. Es entsteht ein Gel, das zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt werden muss.

EP-A-0 692 514 beschreibt das Agglomerieren von Superabsorberfeinteilchen durch Imprägnieren der Teilchen mit einer polymerisierbaren wässrigen Lösung eines Acrylmonomeren und eines Vernetzers mit anschließender Polymerisation durch Erhitzen.

WO-A-91/15177 beschreibt ein Verfahren, bei dem absorbierende Präcurser-Partikel mit einem interpartikulär vernetzenden Mittel vernetzt werden. Bei die-

sem interpartikulär vernetzenden Mittel handelt es sich um nichtpolymere, polyfunktionelle Verbindungen wie Polyisocyanate, Polyamine oder Polyalkohole.

EP-A-0 522 570 beschreibt die Agglomeration von Superabsorberfeinteilchen, in dem die Teilchen mit einer polymerisierbaren Monomerlösung gemischt durch Suspensionspolymerisation hergestellt werden.

DE-A-37 41 158 beschreibt die Agglomeration von Superabsorberfeinteilchen mit einer Lösung oder Dispersion beinhaltend ein Agglomerierungshilfsmittel, wobei als Agglomerierungshilfsmittel auch wässrige Lösungen nichtvernetzter Polyacrylate eingesetzt werden. Ein zusätzlicher Vernetzer für die Polymerisate wird nicht eingesetzt. Die Lösungen werden bevorzugt in der Wirbelschicht aufgebracht. Der Nachteil des in diesem Stand der Technik beschriebenen Verfahren liegt darin, dass die Stabilität der Agglomerate unter mechanischem Stress sehr gering ist.

JP-06 313 042 und JP-06 313 044 beschreiben ein Verfahren, bei dem absorbierenden Feinteilchen mit einer Lösung beinhaltend ein Bindemittel sowie einen Vernetzer in Kontakt gebracht werden. Bei dem Bindemittel handelt es sich um Lösungen wasserlöslicher Polymere, wie etwa Polyacryatlösungen. Die in diesen Verfahren als Bindemittel eingesetzten wässrigen Lösungen enthalten maximal 10 Gew.-% des wasserlöslichen Polymers. Der Nachteil des in diesem Stand der Technik beschriebenen Verfahren liegt darin, dass nach der Agglomeration noch immer signifikante Mengen an Fines vorliegen, die nicht agglomeriert sind.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, bestand allgemein darin, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

Eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Superabsorberpartikel durch Agglome-

ration von Superabsorberfeinteilchen erhalten werden können, wobei diese Superabsorberpartikel gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten, aus Superabsorberfeinteilchen erhältlichen Agglomeraten in ihren Eigenschaften, insbesondere in ihren Absorptionseigenschaften sowie hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung, nicht nachstehen.

Ferner bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, Superabsorberpartikel, die durch Agglomeration von Superabsorberfeinteilchen erhalten werden können, bereit zu stellen, die sich für die Einarbeitung in Hygieneartikel gut eignen.

Zudem bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, Superabsorberpartikel, die durch Agglomeration von Superabsorberfeinteilchen erhalten werden können, bereit zu stellen, die sich problemlos, insbesondere mit vermindertem Auftreten von Verbackungen und Stauungen, genau bei der Einarbeitung in Hygieneartikel dosieren lassen.

Gelöst wurden diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln, umfassend als Schritte

- (A) das in Kontakt bringen von Superabsorberfeinteilchen, die zu mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ferner bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% eine Partikelgröße von weniger als 150 μm , bestimmt gemäß ERT 420.1-99, aufweisen, mit einem Fluid beinhaltend mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 17 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mehr als 20 Gew.-% und ferner bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, eines vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers, welches zu mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens

80 Gew.-% und ferner bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers, auf polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,

- (B) das Vernetzen des nicht vernetzten Polymers durch Erhitzen der mit dem Fluid in Kontakt gebrachten Superabsorberfeinteilchen auf eine Temperatur in einem Bereich von 20 bis 300°C, bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 250°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C, so dass, bevorzugt wodurch, das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer mindestens teilweise vernetzt wird,

wobei

- (a) das vernetzbare, nichtvernetzte Polymer neben den polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren weitere polymerisierte, ethylenisch ungesättigte Monomere (M) umfasst, die mit polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können, und/oder
- (b) das Fluid neben dem vernetzbaren, nicht vernetzten Polymer einen Vernetzer beinhaltet.

Die in den vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen basieren vorzugsweise auf

- (a1) 0,1 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten,

ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

- ($\alpha 2$) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,
- ($\alpha 3$) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,
- ($\alpha 4$) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie
- ($\alpha 5$) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt.

Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-90 Mol-% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere ($\alpha 1$) kann vor auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses sau-

re wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als „*Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers*“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkylloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere (α 1) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacrylsäure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt sind.

Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure sowie (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäuren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere sind Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form,

beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniummethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamidoalkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

Bevorzugte (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Me-

thyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethy-

lenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methyldi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylidenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopoly-

ethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylat-ammoniumchlorid, Vinyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmaleat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandiol-di(meth)acrylat, Tri-(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat, Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöff-

nungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\alpha 1$), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentareritritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phtahlsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phenyl-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Di-

methy1-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des Weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilicate bevorzugt.

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen sind vorzugsweise durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen dar.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen sind Polymere, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

Als wasserlösliche Polymere ($\alpha 4$) können in den Superabsorberfeinteilchen wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Pflropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) sind in den Polymerfeinteilchen vorzugsweise Stellmittel, organische oder anorganische Partikel wie beispielsweise Geruchsbinder, insbesondere Zeolithe oder Cyclodextrine, Hautpflegesubstanzen, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidantien enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass zunächst aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern ein wasserabsorbierendes Polymer (P) in partikulärer Form hergestellt wird. Die Herstellung dieses als Ausgangsmaterial für die Superabsorberfeinteilchen dienenden Polymers (P) erfolgt beispielsweise durch Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern oder durch Bandpolymerisation erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation oder inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösemittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Hierzu gehören thermische Katalysatoren, Redoxkatalysatoren und Photoinitiatoren, deren Aktivierung durch energiereiche Strahlung erfolgt. Die Polymerisationsinitiatoren können dabei in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren.

Als thermische Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte, unter Temperatureinwirkung in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Besonders bevorzugt sind dabei thermische Polymerisationsinitiatoren mit einer Halb-

wertszeit von weniger als 10 Sekunden, darüber hinaus bevorzugt von weniger als 5 Sekunden bei weniger als 180 °C, darüber hinaus bevorzugt bei weniger als 140°C. Dabei sind Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate sowie Azoverbindungen besonders bevorzugte thermische Polymerisationsinitiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener thermischer Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid, Caprylperoxid, Isopropylperoxydicarbonat, 2-Ethylhexylperoxydicarbonat, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohexonat, t-Butylisobutyrat, t-Butylper-2-ethylhexenoat, t-Butylperisononanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als thermische Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitrol, Azobisdimethylvaleronitril, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)-isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Manose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfat, -thiosulfat, -hyposulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure

oder Natriumpyrosulfit verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird 1×10^{-5} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators und 1×10^{-5} bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylhisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem Temperaturbereich von 30 bis 90°C initiiert.

Die Polymerisationsreaktion kann durch einen Initiator oder durch mehrere, zusammenwirkende Initiatoren ausgelöst werden. Weiterhin kann die Polymerisation derart durchgeführt werden, dass man zunächst ein oder mehrere Redoxinitiatoren zusetzt. Im weiteren Polymerisationsverlauf werden dann zusätzlich thermische Initiatoren oder Photoinitiatoren appliziert, wobei im Falle von Photoninitiatoren die Polymerisationsreaktion dann durch die Einwirkung energiereicher Strahlung initiiert wird. Auch die umgekehrte Reihenfolge, also die anfängliche Initiierung der Reaktion mittels energiereicher Strahlung und Photoinitiatoren oder thermischen Initiatoren und eine im weiteren Polymerisationsverlauf erfolgende Initiierung der Polymerisation mittels eines oder mehrere Redoxinitiatoren ist denkbar.

Um die so erhaltenen Polymere (P) in eine partikuläre Form zu überführen, können diese nach ihrer Abtrennung aus der Reaktionsmischung zunächst bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 300°C, bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 250°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C bis hin zu einem Wassergehalt von weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (P), getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise in dem Fachmann bekannten Öfen oder Trocknern, beispielsweise in Bandtrocknern, Hordentrocknern, Drehrohröfen, Wirbelbettrocknern, Tellerrocknern, Paddeltrocknern oder Infrarottrocknern. Sollten die so erhaltenen, getrockneten Polymere (P) noch nicht in partikulärer Form vorliegen, so müssen sie nach der Trocknung noch zerkleinert werden. Das Zerkleinern erfolgt dabei vorzugsweise durch Trockenmahlen, vorzugsweise durch Trockenmahlen in einer Hammermühle, einer Stiftmühle, einer Kugelmühle oder einer Walzenmühle.

Neben dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Überführung des Polymers (P) in eine partikuläre Form können die Polymere auch im gelförmigen Zustand durch das Verfahren des Nassmahlen mit einer beliebigen, konventionellen Vorrichtung zum Nassmahlen zerkleinert werden.

Die durch die vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen, partikulären Polymere (P) weisen vorzugsweise mindestens eine, vorzugsweise jede, der nachfolgenden Eigenschaften auf:

- (a1) die maximale Aufnahme von 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt in einem Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und besonders bevorzugt von 20 bis 300 ml/g,
- (b1) der mit 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil gemäß ERT 470.1-99 beträgt weniger als 30, bevorzugt weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.%, bezogen auf das Polymer (P),
- (c1) die Schwellzeit zum Erreichen von 80 % der maximalen Absorption von 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt im Bereich von 0,01 bis 180, bevorzugt von 0,01 bis 150 und besonders bevorzugt von 0,01 bis 100 min.,
- (d1) die Schüttdichte gemäss ERT 460.1-99 liegt im Bereich von 300 bis 1000, bevorzugt 310 bis 800 und besonders bevorzugt 320 bis 700 g/l,
- (e1) der pH-Wert gemäss ERT 400.1-99 von 1 g des Polymers (P) in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 7,5,
- (f1) die *Centrifuge Retention Capacity* (CRC) gemäß ERT 441.1-99 liegt im Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 60 g/g,
- (g1) die *Absorption Against Pressure* (AAP) bei einem Druck von 21 g/cm² gemäß ERT 442.1-99 liegt im Bereich von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 g/g.

Bevorzugte Polymere (P), die als Ausgangsmaterial für die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen dienen, sind durch folgende Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen gekennzeichnet: a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, alb1, alc1, ald1, ale1, afl1, alg1, alb1c1, alb1d1, alb1e1, alb1f1, alb1g1, alc1d1, alc1e1, alc1f1, alc1g1, ald1e1, ald1f1, ald1g1, ale1f1, ale1g1, afl1g1, alb1c1d1e1f1g1.

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberfeinteilchen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass die durch die vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen, getrockneten und gegebenenfalls zerkleinerten, auf dem Polymer (P) basierenden Partikel ausgesiebt werden. Dazu werden diese Partikel auf ein Sieb mit einer Maschenweite von 150 µm gegeben. Auf diese Art und Weise können diejenigen Partikel, die eine Partikelgröße von weniger als 150 µm aufweisen, von den übrigen Partikeln abgetrennt werden. Die auf dieses Art und Weise abgetrennten Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Superabsorberfeinteilchen eingesetzt. Grundsätzlich können jedoch alle Superabsorberfeinteilchen mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Superabsorberpartikel als Feinteilchen anfallen, unabhängig davon, wie die Superabsorberfeinteilchen von den übrigen Superabsorberpartikeln abgetrennt worden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren werden als Superabsorberfeinteilchen Partikel eingesetzt, die einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet. Physikalische Eigenschaften, in denen sich der Innenbereich vom O-

berflächenbereich unterscheidet, sind beispielsweise die Ladungsdichte oder der Vernetzungsgrad.

Diese einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisenden Superabsorberfeinteilchen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass oberflächennahe, reaktive Gruppen der Superabsorberfeinteilchen vor oder nach ihrer Abtrennung von den übrigen Partikeln des partikulären Polymers (P) nachvernetzt werden. Diese Nachvernetzung kann thermisch, photochemisch oder chemisch erfolgen.

Als Nachvernetzer bevorzugt sind die im Zusammenhang mit den Vernetzern ($\alpha 3$) genannten Verbindungen der Vernetzerklasse II und IV.

Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glyzerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on.

Besonders bevorzugt wird Ethylencarbonat als Nachvernetzer eingesetzt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Superabsorberfeinteilchen sind diejenigen, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen nachvernetzt sind: II, IV und II IV.

Vorzugsweise wird der Nachvernetzer in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der superabsorbierenden Polymere bei der Nachvernetzung eingesetzt.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass die Nachvernetzung dadurch erfolgt, dass ein Fluid F_1 umfassend ein Lösemittel, vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon, sowie den Nachvernetzer mit dem Aussenbereich der Polymerteilchen bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C in Kontakt gebracht werden. Das in Kontakt bringen erfolgt dabei vorzugsweise durch Aufsprühen des Fluids F_1 auf die Polymerteilchen und anschließendes Mischen der mit dem Fluid F_1 in Kontakt gebrachten Polymerteilchen. Dabei ist der Nachvernetzer in dem Fluid F_1 vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids F_1 , enthalten. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Fluid F_1 in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Polymerteilchen, mit den Polymerteilchen in Kontakt gebracht wird.

Das in den erfindungsgemäßen Verfahren im Verfahrensschritt (A) eingesetzte Fluid umfasst vorzugsweise ein Lösemittel sowie das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer. Als Lösemittel werden vorzugsweise Wasser oder polare, mit Wasser mischbare Lösemittel wie Aceton, Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon eingesetzt. Dabei kann das nicht vernetzte Polymer in dem Lösemittel gelöst oder dispergiert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet das Fluid von 18 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 19 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Fluid, des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers.

Das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer basiert vorzugsweise auf

- (β1) 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salzen,
- (β2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomeren, sowie
- (β3) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% des Monomers, das mit polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren, vorzugsweise mit polymerisierten säuregruppenhaltigen Monomeren im Oberflächenbereich der Superabsorberfeinteilchen oder mit anderen polymerisierten säuregruppenhaltigen Monomeren (M) im vernetzbaren, nichtvernetzten Polymer in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion, vorzugsweise bei einem Energieeintrag, reagieren kann,

wobei die Summe der Komponenten (β1) bis (β3) 100 Gew.-% beträgt.

Als Kondensationsreaktionen kommen vorzugsweise die Bildung von Ester-, Amid-, Imid- oder Urethanbindungen in Betracht, wobei die Bildung von Esterbindung bevorzugt ist. Diese Esterbindungen werden vorzugsweise durch die Reaktion einer OH-Gruppe des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers mit einer Säuregruppe des Superabsorberfeinteilchens oder mit einer Säuregruppe des vernetzbaren, nichtvernetzten Polymers gebildet.

Die säuregruppenhaltigen Monomere ($\beta 1$) sind vorzugsweise zu mindestens 10 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Mol-%, darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 40 Mol-% und weiterhin bevorzugt im Bereich von 45 bis 55 Mol-% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere kann vor, während oder erst nach der Herstellung des vernetzbaren, nichtvernetzten Polymers erfolgen. Die Neutralisierung erfolgt dabei vorzugsweise mit denjenigen Basen, die bereits im Zusammenhang mit der Neutralisation der säuregruppentragenden Monomere ($\alpha 1$) genannt wurden. Neben den dort genannten Basen werden zur Neutralisation der nicht vernetzten Polymere vorzugsweise auch Basen eingesetzt, die Ammonium, Calcium oder Magnesium als Kationen enthalten. In diesem Zusammenhang bevorzugte Basen sind Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat.

Als Monomere ($\beta 1$) und ($\beta 2$) werden vorzugsweise diejenigen Monomere eingesetzt, die auch als bevorzugte Monomere ($\alpha 1$) bzw. ($\alpha 2$) eingesetzt werden.

Grundsätzlich kommen als Monomere (M) bzw ($\beta 3$) alle dem Fachmann geeigneten Monomere, insbesondere die der Vernetzerklasse III, in betracht. Bevorzugte Monomere ($\beta 3$) sind die Umsetzungsprodukte von gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Alkoholen, Aminen oder Thiolen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, reaktiven Carbonsäurederivaten oder Allylhalogeniden. Als Beispiele seien in diesem Zusammenhang genannt: (Meth)allylalkohol, (Meth)allylamin, hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie Hydroxyalkylacrylate, insbesondere Hydroxymethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Aminomalkyl(meth)acrylate, insbesondere Aminomethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylat oder 2-Aminopropyl(meth)acrylat, Mono(meth)allylverbindungen von Polyolen, vorzugsweise von Diolen wie beispielsweise Polyethylenglykole

oder Polypropylenglykole, sowie Glycidylalkyl(meth)acrylate wie Glycidyl(meth)acrylat.

Besonders bevorzugte vernetzbare, nicht vernetzte Polymere, die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind diejenigen Polymere, die auf 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 1 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt auf 1 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylamid und 20 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 40 bis 99 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt auf 80 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des nicht vernetzten Polymers, auf (Meth)acrylsäure basieren, wobei die (Meth)acrylsäure vorzugsweise zu mindestens 10 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Fluid neben dem Lösemittel und dem vernetzbaren, nicht vernetzten Polymer einen weiteren, externen Vernetzer umfasst. Dies gilt insbesondere dann, wenn die vernetzbaren, nicht vernetzten Polymere keine Monomere (M) bzw. (β 3) beinhalten. Als weiterer externe Vernetzer sind dabei diejenigen der Vernetzerklassen II und IV bevorzugt, die bereits im Zusammenhang mit den Vernetzern (α 3) genannt wurden. Besonders bevorzugte weitere Vernetzer sind diejenigen, die als besonders bevorzugte Vernetzer der Klassen II und IV im Zusammenhang mit den Monomeren (α 3) genannt wurden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass das Fluid den weiteren externen Vernetzer in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des nicht vernetzten Polymers, enthält.

Es ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin bevorzugt, dass das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer ein durch Gelpermeabilitätschromatographie

bestimmtes Gewichtsmittel des Molekulargewicht von mehr als 8.000 g/mol, bevorzugt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes in einem Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt in einen Bereich von 50.000 bis 750.000 g/mol und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 90.000 bis 700.000 g/mol, aufweist.

Es ist außerdem bevorzugt, dass das in den erfindungsgemäßen Verfahren im Verfahrensschritt (A) eingesetzte Fluid eine gemäß ASTM 1824/90 bei 20°C bestimmte Viskosität in einem Bereich von 50 bis 50000 mPa·s, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 20000 mPa·s und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 200 bis 10000 mPa·s aufweist.

Die Herstellung des in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers erfolgt vorzugsweise durch diejenigen Verfahren, die bereits im Zusammenhang mit der Herstellung der als Ausgangsmaterial für die Superabsorberfeinteilchen dienenden Polymere (P) genannt wurden. Die durch diese Verfahren erhältlichen Fluide enthaltend das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer werden, bevor sie im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, gegebenenfalls durch die Zugabe von Lösemittel verdünnt, wobei die Menge an vernetzbarem, nicht vernetzten Polymer im Fluid einen Wert von 80 Gew.-%, bevorzugt von 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, nicht übersteigen sollte.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Fluid neben dem Lösemittel, dem vernetzbaren, nicht vernetzten Polymer und gegebenenfalls dem weiteren Vernetzer weitere Additive. Diese Additive können auch in das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer einpolymerisiert sein.

Bevorzugte Additive sind Substanzen, welche die Brüchigkeit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Superabsorberpartikel reduzieren, wie etwa Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gemischte Polyalkoxylate, auf Polyolen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Butandiol basierende Polyalkoxylate, Tenside mit einem HLB von mehr als 10 wie Alkylpolyglucoside oder ethoxylierte Zuckerester, beispielsweise Polysorbate unter dem Handelsnamen Tween von ICI. Diese Additive wirken teilweise zugleich auch als weitere Vernetzer, wie zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan oder Butandiol.

Weiterhin als Additive bevorzugt sind Mittel, welche die Härte der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Superabsorberpartikel reduzieren, wie etwa kationische Tenside wie Alkyltrimethylammoniumchlorid, Dialkyldimethylammoniumchlorid, Dimethylstearylammmoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid oder die entsprechenden Methylsulfate, Quaternäre Tallölfettsäure-Imidazoliniummethosulfate. Diese Additive werden vorzugsweise in Mengen in einem Bereich von 0 bis 5 Gew. %, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des nicht vernetzten Polymers, eingesetzt. Die Additive können dabei entweder vor oder nach der Polymerisation zugesetzt werden. Sie binden die Polycarboxylate durch Anionen-Kationen-Wechselwirkung und bewirken somit den Erweichungseffekt. Sie bewirken gleichzeitig eine Verbesserung der Absorptionsfähigkeit für wässrige Flüssigkeiten. Eine anderer Vorteil der Substanzen ist ihre biozide Wirkung, die einen ungewollten Abbau der Quellungsmittel verhindern. Diese Eigenschaft ist für manche Anwendungen besonders wichtig.

Als Additive sind des weiteren Trennmittel bevorzugt, wie etwa anorganische oder organische pulverförmige Trennmittel. Diese Trennmittel werden vorzugsweise in Mengen in einem Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in ei-

nem Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vernetzten Polymers, eingesetzt. Bevorzugte Trennmittel sind Holzmehl, Pulp Fasern, pulverförmige Rinde, Cellulosepulver, mineralische Füllstoffe wie Perlit, synthetische Füllstoffe wie Nylonpulver, Rayonpulver, Diatomerde, Bentonit, Kaolin, Zeolithe, Talk, Lehm, Asche, Kohlenstaub, Magnesiumsilikate, Dünger oder Mischungen der Substanzen. Hochdisperse pyrogene Kieselsäure wie sie unter dem Handelsnamen Aerosil von Degussa vertrieben wird ist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das in Kontakt bringen der Superabsorberfeinteilchen mit dem Fluid enthaltend das nicht vernetzte Polymer in Gegenwart eines auf einem Polyzucker oder einer Silizium-Sauerstoff beinhaltenden Verbindung oder einer Mischung von mindestens zwei davon basierenden Effektstoffes. Dabei kann der Effektstoff im Fluid enthalten sein oder aber vor dem in Kontakt bringen der Superabsorberfeinteilchen mit dem Fluid mit den Superabsorberfeinteilchen vermischt werden. Es ist auch möglich, dass der Effektstoff in einem weiteren Fluid F' gelöst oder dispergiert wird und in Form dieser Lösung oder Dispersion zusammen mit dem Fluid mit den Superabsorberfeinteilchen in Kontakt gebracht wird. Dabei umfasst das Fluid F' neben dem Effektstoff vorzugsweise eine Flüssigkeit, wobei als Flüssigkeit Wasser sowie organische Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol, oder aber Mischungen aus mindestens zwei davon, besonders bevorzugt sind, wobei Wasser als Flüssigkeit besonders bevorzugt ist.

Als Polyzucker kommen erfindungsgemäß alle dem Fachmann geläufigen Stärken und deren Derivate sowie Cellulosen und deren Derivate sowie Cyclodextrine in Betracht, wobei als Cyclodextrine vorzugsweise α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin oder Mischungen aus diesen Cyclodextrinen eingesetzt werden.

Als Silizium-Sauerstoff beinhaltende Verbindungen sind Zeolithe bevorzugt. Als Zeolithe können alle dem Fachmann bekannten synthetischen oder natürlichen Zeolithe eingesetzt werden. Bevorzugte natürliche Zeolithe sind Zeolithe aus der Natrolith-Gruppe Harmoton-Gruppe, der Mordenit-Gruppe, der Chabasit-Gruppe, der Faujasit-Gruppe (Sodalith-Gruppe) oder der Analcit-Gruppe. Beispiele für natürliche Zeolithe sind Analcim, Leucit, Pollucite, Wairakite, Bellbergite, Bikitaite, Boggsite, Brewsterite, Chabazit, Willhendersonite, Cowlesite, Dachiardite, Edingtonit, Epistilbit, Erionit, Faujasit, Ferrierite, Amicite, Garronite, Gismondine, Gobbinsite, Gmelinit, Gonnardite, Goosecreekite, Harmotom, Phillipsit, Wellsite, Clinoptilolit, Heulandit, Laumontit, Levyne, Mazzite, Merlinoite, Montesommaite, Mordenit, Mesolit, Natrolit, Scolecit, Offretite, Paranatrolite, Paulingite, Perlialite, Barrerite, Stilbit, Stellerit, Thomsonit, Tschernichite oder Yugawaralite. Bevorzugte synthetische Zeolithe sind Zeolith A, Zeolith X, Zeolith Y, Zeolith P oder das Produkt ABSCENTS.

Als Kationen enthalten die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vorzugsweise Alkalimetall-Kationen wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ oder Fr^+ und/oder Erdalkalimetall-Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} .

Als Zeolithe können Zeolithe des sogenannten „mittleren“ Typs eingesetzt werden, bei denen das $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis kleiner als 10 ist, besonders bevorzugt liegt das $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis dieser Zeolithe in einem Bereich von 2 bis 10. Neben diesen „mittleren“ Zeolithen können weiterhin Zeolithe des „hohen“ Typs eingesetzt werden, zu denen beispielsweise die bekannten „Molekularsieb“-Zeolithe des Typs ZSM sowie beta-Zeolith gehören. Diese „hohen“ Zeolithe sind vorzugsweise durch ein $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis von mindestens 35, besonders bevorzugt von einem $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis in einem Bereich von 200 bis 500 gekennzeichnet.

Vorzugsweise werden die Zeolithe als Partikel mit einer mittleren Partikelgröße in einem Bereich von 1 bis 500 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 200 µm und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 100 µm eingesetzt.

Die Effektstoffe werden in den erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Superabsorberfeinteilchen, eingesetzt.

Neben den in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Effektstoffen können Deodorantien, Geruchsbinder oder Geruchsabsorber oder mindestens zwei davon eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, dass diese bis maximal in der dreifachen Menge des Effektstoffs eingesetzt werden.

Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend sind Deodorantien Wirkstoffe, wie keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker sowie Antitranspirantien.

Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe bevorzugt, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4 dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylenbis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate,

Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbonilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Famesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen TM CAT, Cognis GmbH, Düsseldorf/Deutschland). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, dass dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürli-

chen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, alpha-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, beta-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Antitranspirantien reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z. B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2, Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium- Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Tetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Pentachlorohydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin.

Vorzugsweise wird in den erfindungsgemäßen Verfahren das Fluid in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 300 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Superabsorberfeinteilchen, mit den Superabsorberfeinteilchen in Kontakt gebracht.

Das in Kontakt bringen des Fluids mit den Superabsorberfeinteilchen erfolgt vorzugsweise durch Mischen des Fluids mit den Superabsorberfeinteilchen oder durch Besprühen der Superabsorberfeinteilchen mit dem Fluid. Das in Kontakt bringen kann ebenso in einer Wirbelschicht erfolgen.

Zum Mischen bzw. Besprühen sind alle Vorrichtungen geeignet, die eine homogene Verteilung des Fluids auf oder mit den Superabsorberfeinteilchen erlauben. Beispiele sind Lödige Mischer (hergestellt durch die Firma *Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH*), Gericke Multi-Flux Mischer (hergestellt durch die Firma *Gericke GmbH*), DRAIS-Mischer (hergestellt durch die Firma *DRAIS GmbH Spezialmaschinenfabrik Mannheim*), Hosokawa Mischer (*Hosokawa Mokron Co., Ltd.*), Ruberg Mischer (hergestellt durch die Firma *Gebr. Ruberg GmbH & CO.KG*

Nieheim), Hüttlin Coater (hergestellt durch die Firma *BWI Hüttlin GmbH Steinen*), Fließbettrockner oder Sprühgranulatoren von AMMAG (hergestellt durch die Firma *AMMAG Gunskirchen, Österreich*) oder Heinen (hergestellt durch die Firma *A. Heinen AG Anlagenbau Varel*), Patterson-Kelly-Mischer, NARA-Schaufelmischer, Schneckenmischer, Tellerischer, Wirbelschichtrockner, Schugi-Mischer oder PROCESSALL.

Für das in Kontakt bringen in einer Wirbelschicht können alle dem Fachmann bekannten und geeignet erscheinenden Wirbelschichtverfahren angewandt werden. Beispielsweise kann ein Wirbelschichtcoater eingesetzt werden.

Im zweiten Schritt (B) der erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt das Vernetzen des nicht vernetzten Polymers durch Erhitzen der mit dem Fluid in Kontakt gebrachten Superabsorberfeinteilchen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren das Erhitzen während des in Kontakt bringens der Superabsorberfeinteilchen mit dem Fluid erfolgt.

Das Erhitzen erfolgt dabei vorzugsweise in dem Fachmann bekannten Öfen oder Trocknern. Vorzugsweise werden die mit dem Fluid in Kontakt gebrachten Superabsorberfeinteilchen für 1 bis 120 Minuten, besonders bevorzugt für 2 bis 90 Minuten und darüber hinaus bevorzugt für 3 und 60 Minuten erhitzt. Durch das Erhitzen wird das nicht vernetzte Polymer vernetzt, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Kondensationsreaktion, Additionsreaktion oder Ringöffnungsreaktion zwischen den funktionellen Gruppen der Monomere (M) des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers und den funktionellen Gruppen, vorzugsweise den Carboxylatgruppen, im Oberflächenbereich der Superabsorberfeinteilchen bzw. den anderen funktionellen Gruppen, vorzugsweise den Carboxylatgruppen, des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers oder durch Kondensationsreaktion, Additionsreaktion oder Ringöffnungsreaktion zwischen den funktionellen Gruppen, vor-

zugsweise den Carboxylatgruppen, des nicht vernetzten Polymers und den funktionellen Gruppen, vorzugsweise den Carboxylatgruppen, im Oberflächenbereich der Superabsorberfeinteilchen und dem weiteren Vernetzer erfolgt.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren werden die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhaltenen Superabsorberpartikel, vorzugsweise ein Teil der durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlichen Superabsorberpartikel, besonders bevorzugt diejenigen Superabsorberpartikel, die eine Partikelgröße von mehr als 850 µm aufweisen, noch zerkleinert, wobei das Zerkleinern vorzugsweise durch Mahlen erfolgt.

In einem weiteren Schritt (C), der vorzugsweise unmittelbar auf den Schritt (B) folgt, kann während oder nach Schritt (B) ein Nachvernetzer zugegeben werden. Im Zusammenhang mit der Zugabe dieses Nachvernetzers wird auf die vorstehenden Ausführungen zur Nach- bzw. Oberflächenvernetzung verwiesen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die durch die vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Superabsorberpartikel.

Ferner betrifft die Erfindung Superabsorberpartikel beinhaltend zu mehr als 75 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 90,5 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt zu mehr als 92 Gew.-% und darüber hinaus besonders bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-% Superabsorberfeinteilchen, wobei

(A1) die Superabsorberfeinteilchen zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberfeinteilchen, eine Partikelgröße von weniger als 150 µm, bestimmt gemäß ERT 420.1-99, aufweisen und die mindestens

- teilweise an eine Matrix aus einem vernetzten Polymer angrenzen, wobei vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, weiterhin bevorzugt mindestens 1 und darüber hinaus bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Superabsorberpartikel, vernetztes Polymer die Matrix bilden,
- (A2) das vernetzte Polymer zu mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ferner bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polymers, auf polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,
- (A3) das vernetzte Polymer eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als die Superabsorberfeinteilchen oder sich in einer physikalischen Eigenschaft von den Superabsorberfeinteilchen unterscheidet, und
- (A4) die Superabsorberpartikel nach einmaliger Durchführung des hierin beschriebenen Stabilitätstestes einen Anteil an Partikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 μm , bestimmt gemäß ERT 420.1-99, von weniger 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und am meisten bevorzugten von weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberpartikel, aufweisen.

Die Erfindung betrifft auch Superabsorberpartikel umfassend Superabsorberfeinteilchen, die zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberfeinteilchen, eine Partikelgröße von weniger als 150 μm , bestimmt gemäß ERT 420.1-99, aufweisen und die mindestens teilweise an eine Matrix aus einem vernetzten Polymer angrenzen, wobei

- (B1) das vernetzte Polymer zu mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-% besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ferner bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polymers, auf ethylenischen, säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,
- (B2) das vernetzte Polymer eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als die Superabsorberfeinteilchen oder sich in einer physikalischen Eigenschaft von den Superabsorberfeinteilchen unterscheidet, und
- (B3) die Matrix neben dem vernetzten Polymer einen Effektstoff, basierend auf einem Polyzucker oder einer Silizium-Sauerstoff beinhaltenden Verbindung, umfasst.

Die Effektstoffe sind vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Superabsorberfeinteilchen und vernetztem Polymer, enthalten.

Als Superabsorberfeinteilchen, die in den beiden vorstehend beschriebenen Superabsorberpartikeln enthalten sind, sind dabei diejenigen bevorzugt, die bereits im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln beschrieben wurden. Die vernetzten Polymere sind vorzugsweise diejenigen Polymere, die durch Vernetzung der im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen vernetzbaren, nicht vernetzten Polymere in Gegenwart von Superabsorberfeinteilchen erhalten werden könne. Die Effektstoffe, die in den zuletzt genannten, erfindungsgemäßen Superabsorberpartikeln enthalten sind, entsprechen vorzugsweise denjenigen Effektstoffen, die bereits im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln beschrieben wurden, wobei als Effektstoffe besonders bevorzugt Zeolithe enthalten sind. Weiterhin hat die Matrix die

Funktion, die einzelnen Superabsorberfeinteilchen sowie die ggf. vorhandenen Effekfstoffe fest mit einander zu verbinden bzw. zu agglomerieren.

Bevorzugte physikalische Eigenschaften, in denen sich das vernetzte Polymer und die Superabsorberfeinteilchen unterscheiden, sind die Ladungsdichte, der Vernetzungsgrad oder unterschiedliche Reflektion oder Absorption elektromagnetischer Wellen. Zur Bestimmung dieser unterschiedlichen Eigenschaften können beispielsweise Mikroskop- oder Kernresonanzuntersuchungen eingesetzt werden.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das vernetzte Polymer in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 3 bis 30 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus vernetztem Polymer und Superabsorberfeinteilchen, enthalten ist.

Es ist außerdem bevorzugt, dass die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel umfassend die Superabsorberfeinteilchen einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet. Physikalische Eigenschaften, in denen sich der Innenbereich vom Oberflächenbereich unterscheidet, sind beispielsweise die Ladungsdichte oder der Vernetzungsgrad.

Diese einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisenden erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass oberflächennahe, reaktive Gruppen der Superabsorberpartikel nach dem Verfahrensschritt (B) nachvernetzt werden. Das genaue Verfahren der Nachvernetzung und die dazu vorzugsweise verwendeten Nachvernetzer

entsprechen dabei vorzugsweise demjenigen Verfahren bzw. denjenigen Nachvernetzern, die bereits im Zusammenhang mit der Nachvernetzung des Polymers (P) bzw. der Superabsorberfeinteilchen beschrieben wurden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorstehend beschriebenen Superabsorberpartikel weisen diese mindestens eine, vorzugsweise jede, der folgenden Eigenschaften auf:

- a1) eine Partikelgrößenverteilung, bei der mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße in einem Bereich von 20 µm bis 5 mm, vorzugsweise im Bereich von 150 µm bis 1 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 200 µm bis 900 µm nach ERT 420.1-99 besitzen;
- a2) eine *Centrifuge Retention Capacity* (CRC) von mindestens 5 g/g, vorzugsweise mindestens 10 g/g und besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 100 g/g nach ERT 441.1-99;
- a3) eine *Absorbency Against Pressure* (AAP) bei 0,7 psi von mindestens 5 g/g, vorzugsweise mindestens 7 g/g und besonders bevorzugt in einem Bereich von 15 bis 100 g/g nach ERT 442.1-99;
- a4) einen Gehalt an wasserlöslichem Polymer nach 16 Stunden Extraktion von weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberpartikel, nach ERT 470.1-99.

Jeder der aus den Merkmalen a1 bis a4 ergebenden Merkmalskombinationen stellen eine erfindungsgemäße bevorzugte Ausführungsform dar, wobei die nachstehenden Merkmale oder Merkmalskombinationen besonders bevorzugte Ausführungsformen darstellen: a4, a1a2, a1a2a3, a1a2a3a4, a1a3, a1a4, a1a3a4, a1a2a4, a2a3, a2a3a4, a2a4 sowie a3a4, wobei a4 und alle der vorstehenden Kombinationen mit a4 besonders bevorzugt sind.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel die gleichen Eigenschaften aufweisen wie die durch die erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Superabsorberpartikel. Es ist auch erfindungsgemäß bevorzugt, dass diejenigen Werte, die im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren und den erfindungsgemäßen Superabsorberpartikeln als Untergrenzen von erfindungsgemäßen Merkmalen ohne Obergrenzen angegeben wurden, das 20-fache, vorzugsweise das 10-fache und besonders bevorzugt das 5-fache des am meisten bevorzugten Wertes der Untergrenze besitzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin einen Verbund, beinhaltend die erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel und ein Substrat. Es ist dabei bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel und das Substrat miteinander fest verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel und ein Substrat und gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Substrate werden vorzugsweise diejenigen Substrate eingesetzt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verbund genannt wurden.

Die Erfindung betrifft auch einen Verbund erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

Die Erfindung betrifft auch chemische Produkte beinhaltend die erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel oder einen erfindungsgemäßen Verbund. Bevorzugte chemische Produkte sind insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien,

Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikel, Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwerkstoffe, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel oder des erfindungsgemäßen Verbundes in chemischen Produkten, vorzugsweise in den vorstehend genannten chemischen Produkten, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwerkstoffe. Bei der Verwendung als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwerkstoffe ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwerkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Fluids beinhaltend

- ein vernetzbares, nicht vernetztes Polymer, welches zu mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers, auf ethylenischen, säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert, und welches neben den polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren weitere polymerisierte, ethylenisch ungesättigte Monomere (M) umfasst, die mit polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können, und gegebenenfalls
- einen Vernetzer,

zur Einstellung mindestens einer der folgenden Eigenschaften:

- B1) Abriebfestigkeit von Superabsorberpartikeln, die Superabsorberfeinteilchen umfassen,

B2) mittlere Partikelgröße von Superabsorberpartikeln, die Superabsorberfeinteilchen umfassen,
oder zur Agglomeration von Superabsorberfeinteilchen und Effektstoffen.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberpartikel in Hygieneprodukten, zur Hochwasserbekämpfung, zur Isolierung gegen Wasser, zur Regulierung des Wasserhaushalts von Böden oder zur Behandlung von Lebensmitteln.

TESTMETHODEN

Sofern nicht nachfolgend anders angegeben, werden die hierin erfolgten Messungen nach ERT-Verfahren. „ERT“ steht für *EDANA Recommended Test* und „EDANA“ für *European Disposable and Nonwoven Association*.

STABILITÄTSTEST

127 g eines Mahlmittels (24 zylindrische Porzellanstücke, U.S. Stoneware 1/2 " O.D..1/2 ") sowie 10 g der superabsorbierenden Polymerpartikel mit einer Korngröße von 150 bis 850 µm wurden in einen Kugelmühlentopf eingewogen. Der Kugelmühlentopf wurde verschlossen und für 6 Minuten auf einer Walzenmühle bei 95 Upm rotiert. Der mechanisch belastete Superabsorber wurde dem Topf entnommen und hinsichtlich der Kornverteilung mittels eines 100-mesh-Siebes analysiert. Durch die Bestimmung des Anteils der Partikel, die beim Sieben der superabsorbierenden Polymerpartikeln mit dem 100-*mesh*-Siebgemäß gemäß den Vorschriften der ERT 420.1-99 auf dem Sieb zurückgehalten wurden (und die demnach eine Partikelgröße von mehr als 150 µm aufwiesen) konnte unter Berücksichtigung der Menge an eingesetzten superabsorbierenden Polymerpartikeln der Anteil bestimmt werden, der eine Partikelgröße von weniger als 150 µm aufwies.

BEISPIELE

I. HERSTELLUNG DER SUPERABSORBERFEINTEILCHEN

300 g Acrylsäure wurden in zwei Portionen geteilt. Eine Portion wurde in 429,1 g destilliertes Wasser gegeben. 0,36 g Triallylamin, 1,05 g Allyloxpolyethylenglykolacrylsäureester und 12 g Methoxypolyethyleneglykol(22EO)methacrylat wurden in der zweiten Portion Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 10°C gekühlt. Anschließend wurden unter Kühlung insgesamt 233,1 g 50%ige Natronlauge so langsam zugesetzt, dass die Temperatur nicht über 30°C stieg. Anschließend wurde die Lösung bei 20 °C mit Stickstoff gespült und dabei weiter abgekühlt. Bei Erreichen der Starttemperatur von 4°C wurden 0,9 g Natriumcarbonat und die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid in 10 g destilliertes Wasser, 0,15 g Natriumperoxodisulfat in 10 g destilliertes Wasser und 0,1 g 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g destilliertes Wasser und 0,01 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C über 90 Minuten getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde grob zerstoßen, gemahlen und entsprechend den Angaben in der Tabelle 1 abgesiebt.

II. AGGLOMERATION VON SUPERABSORBERFEINTEILCHEN IN ABWESENHEIT VON EFFEKTSTOFFEN

BEISPIEL 1

In einem Wirbelschichtcoater Unilab-5-TJ der Firma Hüttlin (BWI Hüttlin, Daimlerstraße 7, D-79585 Steinen) wurden 1.600 g Superabsorberfeinteilchen der in Tabelle 1 angegebenen Kornverteilung aus Herstellungsbeispiel I mit 400 g einer 20%igen Lösung einer zu 50 Mol-% mit Natriumhydroxid neutralisierten nicht vernetzten Polyacrylsäure (M_w ca. 100.000 g/mol), die zusätzlich 2% Polyglycol 300 als Vernetzer enthielt, innerhalb von 20 Minuten besprüht. Die Zulufttemperatur betrug 50°C, die Produkttemperatur 30 bis 35°C. Es wurden 1.698 g Endprodukt erhalten. Der Wassergehalt war gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Polymerfeinteilchen um 1 % erhöht. Das Produkt wurde 10 Minuten in einem Umluftschrank bei 190°C gehalten. Die Veränderungen der Korngrößenverteilung der erhaltenen Reaktionsprodukte ergibt sich aus der Tabelle 1.

Tabelle 1

Kornverteilung [μm]	>850	<850 >600	<600 >300	<300 >150	<150
vor Besprühen mit der Polyacrylat-Lösung [Gew. %]	0,1	0,4	0,6	56,5	42,4
nach Besprühen mit der Polyacrylatlösung [Gew. %]	0,2	4,6	28,6	64,9	1,7

BEISPIEL 2

In einem Labor-MIT-Mischer (MIT-Mischtechnik, Industrieanlagen GmbH, Typ LM 1,5/5, Baujahr 1995) wurden 500 g der Superabsorber-Feinteilchen der in Tabelle 2 angegebenen Kornverteilung aus Herstellungsbeispiel I mit 175 g einer 20%igen Lösung einer zu 50 Mol-% mit Natriumhydroxid neutralisierten nicht vernetzten Polyacrylsäure (M_w ca. 100.000 g/mol), die zusätzlich 1,8 Gew.-% 1,4-Butandiol Vernetzer enthielt, innerhalb von 20 Minuten besprüht. Und anschließend 30 Minuten bei 140°C getrocknet. Die Veränderungen der Korngrößenverteilung der erhaltenen Reaktionsprodukte ergibt sich aus der Tabelle 2.

Tabelle 2

Kornverteilung [μm]	>850	<850 >600	<600 >300	<300 >150	<150
vor Besprühen mit der Polyacrylat-Lösung [Gew. %]	0,1	0,2	0,4	54,3	45,7
nach Besprühen mit der Polyacrylatlösung [Gew. %]	3,3	34,4	32,6	28,5	1,2

BEISPIEL 3

In einem Labor-MIT-Mischer (MIT-Mischtechnik, Industrieanlagen GmbH, Typ LM 1,5/5, Baujahr 1995) wurden 150 g der Superabsorber-Feinteilchen der in Tabelle 3 angegebenen Kornverteilung aus Herstellungsbeispiel I mit 50 g einer 20%igen Lösung einer zu 50 Mol-% mit Natriumhydroxid neutralisierten nicht vernetzten Polyacrylsäure (M_w ca. 130.000 g/mol), die zusätzlich 8,5 Gew.-% Polyethylenglycol 300, bezogen auf das Gewicht der nicht vernetzten Polyacrylsäure, als Vernetzer enthielt, innerhalb von 20 Minuten besprüht und anschließend für die in der Tabelle 3 angegebene Dauer und Temperatur im Umluftschrank getrocknet. Die Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte ergeben sich aus der Tabelle 3.

Tabelle 3

Trocknung	30min/140°C	30min/160°C	30min/180°C	eingesetzte Feinteilchen nach Herstellungsbsp. I
Stabilität	17 Gew.-%	18 Gew.-%	17 Gew.-%	
CRC-Wert	21,1 g/g	21,1 g/g	17,8 g/g	23 g/g
AAP-Wert	9,9 g/g	9,6 g/g	11,7 g/g	18,9 g/g
Lösl. Anteil	19,8 Gew.-%	18,6 Gew.-%	17,5 Gew.-%	11,2 Gew.-%
Wassergehalt	4,1 Gew.-%	3,4 Gew.-%	2,1 Gew.-%	3 Gew.-%

III. NACHVERNETZUNG AGGLOMERierter SUPERABSORBERFEINTEILCHEN

In einem Rührbecher werden zu 50 g des im Beispiel 1 erhaltenen Agglomerats mittels einer Spritze unter Rühren mit einem Krupps 3-Mix-Rührer bei höchster Stufe eine Lösung von 250 mg Ethylencarbonat in einer Mi-

schung von 1 g destilliertem Wasser und 2 g Aceton zugesetzt und das Agglomerat weitere 30 Sekunden gerührt. Das Produkt wurde 30 Minuten stehen gelassen und anschließend über 30 Minuten bei 190°C in einem Umluft-trockenschrank getrocknet. Die Änderungen in den Absorptionseigenschaften ergeben sich aus der folgenden Tabelle 4:

Tabelle 4

Reaktionsprodukt	CRC [g/g]	AAP 0,7 psi [g/g]
Superabsorberfeinteilchen	30,5	9,5
Agglomerat	24,8	10,1
nachvernetztes Agglomerat	21,5	19,0

IV. AGGLOMERATION VON SUPERABSORBERFEINTEILCHEN IN ANWESENHEIT VON EFFEKTSTOFFEN

BEISPIEL 5

In einem bereits unter Beispiel 2 beschriebenen Labor-MIT-Mischer wurden 750 g Superabsorberfeinteilchen aus Herstellungsbeispiel I vorgelegt und 1.500 U/m mit 62,5 g des Zeolith Abscents 3000 versetzt. Die Mischung wurde mit 200 g einer 20%igen zu 50 Mol-% mit Natriumhydroxid teilneutralisierten nichtvernetzten Polyacrylsäurelösung (M_w ca. 130000 g/mol), die 3,4 Polyethylenglycol-300 als Vernetzer enthielt, besprüht und anschließend 30 Minuten bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Teilchen, die größer als 150 µm waren, wurden in Schlagkranzmühle gemahlen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Eigenschaften	Agglomerat 3
Anteil der Partikel < 150 μm (vor dem Zermahlen)	3,7 Gew.-%
Anteil der Partikel < 150 μm (nach dem Zermahlen)	11,2 Gew.-%
Anteil der Partikel > 850 μm (vor dem Zermahlen)	34 Gew.-%
Anteil der Partikel zwischen 150 μm und 850 μm (nach dem Zermahlen)	88,8 Gew.-%
Stabilitätswert	15 Gew.-%
CRC-Wert	25,5 g/g
AAP-Wert bei 0,7 psi	10,6 g/g
Löslicher Anteil	19,8 Gew.-%

PATENTANSPRÜCHE

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines agglomerierten Superabsorberpartikels, umfassend als Schritte
 - (A) das in Kontakt bringen von Superabsorberfeinteilchen, die zu mindestens 40 Gew.-% eine Partikelgröße von weniger als 150 μm aufweisen, mit einem Fluid beinhaltend mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, eines vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers, welches zu mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers, auf polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,
 - (B) das Vernetzen des nicht vernetzten Polymers durch Erhitzen der mit dem Fluid in Kontakt gebrachten Superabsorberfeinteilchen auf eine Temperatur in einem Bereich von 20 bis 300°C, so dass das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer mindestens teilweise vernetzt wird,wobei
 - (a) das vernetzbare, nichtvernetzte Polymer neben den polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren weitere polymerisierte, ethylenisch ungesättigte Monomere (M) umfasst, die mit polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können, und/oder
 - (b) das Fluid neben dem vernetzbaren, nicht vernetzten Polymer einen Vernetzer beinhaltet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewicht von mehr als 8.000 g/mol aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer (M) ein polymerisiertes, ethylenisch ungesättigtes Umsetzungsprodukt von gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Alkoholen, Aminen oder Thiohlen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten oder Allylhalogeniden ist
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Superabsorberfeinteilchen einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das in Kontakt bringen der Superabsorberfeinteilchen mit dem Fluid in Gegenwart eines auf einem Polyzucker oder einer Silizium-Sauerstoff beinhaltenden Verbindung oder einer Mischung von mindestens zwei davon basierenden Effektstoffes erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Effektstoff ein Zeolith ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das in Kontakt bringen in einer Wirbelschicht erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei während oder nach Schritt (B) als Schritt (C) ein Nachvernetzer zugegeben wird.
9. Superabsorberpartikel, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

10. Superabsorberpartikel beinhalten zu mehr als 75 Gew.-% Superabsorberfeinteilchen, wobei
 - (A1) die Superabsorberfeinteilchen zu mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberfeinteilchen, eine Partikelgröße von weniger als 150 μm aufweisen und die mindestens teilweise an eine Matrix aus einem vernetzten Polymer angrenzen,
 - (A2) wobei das vernetzte Polymer zu mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polymers, auf polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,
 - (A3) das vernetzte Polymer eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als die Superabsorberfeinteilchen oder sich in einer physikalischen Eigenschaft von den Superabsorberfeinteilchen unterscheidet, und
 - (A4) wobei das Superabsorberpartikel nach einmaliger Durchführung des hierin beschriebenen Stabilitätstestes einen Anteil an Partikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 μm von weniger 50 Gew.-% aufweist.
11. Superabsorberpartikel umfassend Superabsorberfeinteilchen, die zu mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Superabsorberfeinteilchen, eine mittlere Partikelgröße von weniger als 150 μm aufweisen und die an eine Matrix aus einem vernetzten Polymer angrenzen, wobei
 - (B1) das vernetzte Polymer zu mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polymers, auf ethylenischen, säuregruppentragenden Monomeren oder deren Salzen basiert,
 - (B2) das vernetzte Polymer eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als die Superabsorberfeinteilchen oder sich in einer physikali-

schen Eigenschaft von den Superabsorberfeinteilchen unterscheidet, und wobei

(B3) die Matrix neben dem vernetzten Polymer einen Effektstoff, basierend auf einem Polyzucker oder einem Polyalkyletherpolyol oder einer Silizium-Sauerstoff beinhaltenden Verbindung oder einer Mischung von mindestens zwei davon, beinhaltet.

12. Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Superabsorberfeinteilchen einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet.
13. Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Superabsorberpartikel einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet.
14. Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei die Superabsorberpartikel mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:
 - a1) eine Partikelgrößenverteilung, wonach mindestens 80 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße in einem Bereich von 20 µm bis 5 mm besitzen;
 - a2) eine *Centrifuge Retention Capacity* (CRC) von mindestens 5 g/g;
 - a3) eine *Absorption Against Pressure* (AAP) bei 0,7 psi von mindestens 5 g/g;
 - a4) einen Gehalt an wasserlöslichem Polymer nach 16 Stunden Extraktion von weniger als 25 Gew.-%.

15. Ein Verbund, beinhaltend die Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 9 bis 14 und ein Substrat.
16. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 7 bis 12 und ein Substrat und gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden.
17. Ein Verbund erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 14.
18. Verwendung der Superabsorberpartikel nach einem der Ansprüche 7 bis 12 oder des Verbundes nach Anspruch 13 oder 15 in Hygieneprodukten, zur Hochwasserbekämpfung, zur Isolierung gegen Wasser, zur Regulierung des Wasserhaushalts von Böden oder zur Behandlung von Lebensmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP/EP2004/008183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J7/04 C08J3/24 A61L15/24 A61L15/60 B01J20/26
B01J20/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J A61L B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 37 41 158 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 15 June 1989 (1989-06-15) cited in the application the whole document	1-18
A	DE 43 33 056 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 30 March 1995 (1995-03-30) the whole document	1-18
A	WO 01/89591 A (BASF AG) 29 November 2001 (2001-11-29) the whole document	1-18
A	EP 0 695 763 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 7 February 1996 (1996-02-07) the whole document	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2004

Date of mailing of the international search report

09/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, U

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008183

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3741158	A	15-06-1989	DE 3741158 A1	15-06-1989
			AT 119556 T	15-03-1995
			BR 8807830 A	09-10-1990
			DE 3853266 D1	13-04-1995
			WO 8905327 A1	15-06-1989
			EP 0318989 A1	07-06-1989
			EP 0394298 A1	31-10-1990
			ES 2010960 T3	01-05-1995
			GR 3015344 T3	30-06-1995
			JP 3501493 T	04-04-1991
DE 4333056	A	30-03-1995	DE 4333056 A1	30-03-1995
			AT 189397 T	15-02-2000
			AU 687892 B2	05-03-1998
			AU 7783594 A	18-04-1995
			CA 2171085 A1	06-04-1995
			CZ 9600620 A3	12-06-1996
			DE 59409127 D1	09-03-2000
			WO 9509014 A1	06-04-1995
			EP 0721354 A1	17-07-1996
			ES 2089992 T1	16-10-1996
			FI 961379 A	26-03-1996
			GR 96300050 T1	30-09-1996
			HU 74776 A2	28-02-1997
			IL 110874 A	17-08-1999
			JP 2847113 B2	13-01-1999
			JP 9502221 T	04-03-1997
			PL 313717 A1	22-07-1996
			RU 2125468 C1	27-01-1999
			SK 35996 A3	04-06-1997
			TR 27895 A	11-10-1995
			US 5672633 A	30-09-1997
			ZA 9407136 A	08-05-1995
WO 0189591	A	29-11-2001	WO 0189591 A2	29-11-2001
EP 0695763	A	07-02-1996	DE 69508489 D1	29-04-1999
			DE 69508489 T2	22-07-1999
			EP 0695763 A1	07-02-1996

Post Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP/EP2004/008183

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J7/04 C08J3/24 A61L15/24 A61L15/60 B01J20/26
B01J20/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J A61L B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 37 41 158 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 15. Juni 1989 (1989-06-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	DE 43 33 056 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 30. März 1995 (1995-03-30) das ganze Dokument	1-18
A	WO 01/89591 A (BASF AG) 29. November 2001 (2001-11-29) das ganze Dokument	1-18
A	EP 0 695 763 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 7. Februar 1996 (1996-02-07) das ganze Dokument	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins, U

Post Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008183

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3741158	A	15-06-1989	DE 3741158 A1	15-06-1989
			AT 119556 T	15-03-1995
			BR 8807830 A	09-10-1990
			DE 3853266 D1	13-04-1995
			WO 8905327 A1	15-06-1989
			EP 0318989 A1	07-06-1989
			EP 0394298 A1	31-10-1990
			ES 2010960 T3	01-05-1995
			GR 3015344 T3	30-06-1995
			JP 3501493 T	04-04-1991
DE 4333056	A	30-03-1995	DE 4333056 A1	30-03-1995
			AT 189397 T	15-02-2000
			AU 687892 B2	05-03-1998
			AU 7783594 A	18-04-1995
			CA 2171085 A1	06-04-1995
			CZ 9600620 A3	12-06-1996
			DE 59409127 D1	09-03-2000
			WO 9509014 A1	06-04-1995
			EP 0721354 A1	17-07-1996
			ES 2089992 T1	16-10-1996
			FI 961379 A	26-03-1996
			GR 96300050 T1	30-09-1996
			HU 74776 A2	28-02-1997
			IL 110874 A	17-08-1999
			JP 2847113 B2	13-01-1999
			JP 9502221 T	04-03-1997
			PL 313717 A1	22-07-1996
			RU 2125468 C1	27-01-1999
			SK 35996 A3	04-06-1997
			TR 27895 A	11-10-1995
			US 5672633 A	30-09-1997
			ZA 9407136 A	08-05-1995
WO 0189591	A	29-11-2001	WO 0189591 A2	29-11-2001
EP 0695763	A	07-02-1996	DE 69508489 D1	29-04-1999
			DE 69508489 T2	22-07-1999
			EP 0695763 A1	07-02-1996

ECS Avatrade Corp.